

METHOD FOR DEACIDIFYING A FLUID STREAM AND WASHING LIQUID USED IN SUCH A METHOD

Publication number: DE10210729

Publication date: 2003-10-02

Inventor: APRION NORBERT (DE); GROSMANN CHRISTOPH (US)

Applicant: BASF AG (DE)

Classification:

- International: B01D19/00; B01D53/14; B01D19/00; B01D53/14; (IPC1-7): B01D53/14; B01D53/78; C07C215/08; C07D295/00

- European: B01D53/14H; B01D53/14M

Application number: DE20021010729 20020312

Priority number(s): DE20021010729 20020312

Also published as:

WO03076049 (A1)
EP1485190 (A1)
US2006162559 (A1)
EP1485190 (A0)
AU2003210407 (A1)

[more >>](#)

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE10210729

Abstract of corresponding document: **WO03076049**

Disclosed is a method for deacidifying a fluid stream containing acidic gases as contaminants, according to which the fluid stream is brought into intimate contact with a washing liquid in at least one absorption step. Said washing liquid represents an aqueous solution containing a) tertiary aliphatic alkanolamines (alkanolamine A), at least 30 percent by weight of said tertiary aliphatic alkanolamines being 3-dimethylamino-1-propanol, and b) secondary aliphatic amines (activator B), at least 20 percent by weight of said secondary aliphatic amines being piperazin. The fluid stream which has been essentially purified of the acidic gases is then separated from the washing liquid that is loaded with acidic gases.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑤ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑤ Offenlegungsschrift
⑤ DE 102 10 729 A 1

⑤ Int. Cl. 7:

B 01 D 53/14

B 01 D 53/78

C 07 C 215/08

C 07 D 295/00

15

⑤ Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑤ Erfinder:

Asprion, Norbert, Dr., 68163 Mannheim, DE;
Großmann, Christoph, Dr., The Woodlands, Tex.,
US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤ Verfahren zum Entsäuern eines Fluidstroms und Waschflüssigkeit zur Verwendung in einem derartigen Verfahren

⑤ Verfahren zum Entsäuern eines Fluidstroms, der Sauerstoff als Verunreinigungen enthält, wobei man in wenigstens einem Absorptionseschritt den Fluidstrom mit einer Waschflüssigkeit in innigem Kontakt bringt, bei der es sich um eine wässrige Lösung, enthaltend

- tertiäre aliphatische Alkanolamine (Alkanolamin A), wobei es sich bei mindestens 30 Gew.-% der tertiären aliphatischen Alkanolamine um 3-Dimethylamino-1-propanol handelt und
- sekundäre aliphatische Amine (Aktivator B), wobei es sich bei mindestens 30 Gew.-% der sekundären aliphatischen Amine um Piperazin handelt, und man den von Sauergasen weitgehend gereinigten Fluidstrom und die mit Sauergasen beladene Waschflüssigkeit voneinander trennt.

DE 102 10 729 A 1

DE 102 10 729 A 1

Beschreibung

[0001] Verfahren zum Entsäubern eines Fluidstroms, der Sauergase als Verunreinigungen enthält, wobei man in wenigstens einem Absorptionsschritt den Fluidstrom mit einer Waschflüssigkeit in innigen Kontakt bringt, bei der es sich um eine wässrige Lösung handelt

- 5 a) tertiäre aliphatische Alkanolamine (Alkanolamin A), wobei es sich bei mindestens 30 Gew.-% der tertiären aliphatischen Alkanolamine um 3-Dimethylamino-1-propanol handelt und
- 10 b) sekundäre aliphatische Amine (Aktivator B), wobei es sich bei mindestens 20 Gew.-% der sekundären aliphatischen Amine um Piperazin handelt.

und man den von Sanergasen weitgehend gereinigten Fluidstrom und die mit Sanergasen beladene Waschflüssigkeit voneinander trennt.

[0002] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entsäubern eines Fluidstroms, der Sauergase als Verunreinigungen enthält, sowie eine Wasch- bzw. Absorptionsflüssigkeit zur Verwendung in einem derartigen Verfahren.

[0003] In zahlreichen Prozessen in der chemischen Industrie treten Fluidströme auf, die Sanergase, wie z. B. CO_2 , H_2S , SO_2 , CS_2 , HCN, COS oder Mercaptane als Verunreinigungen enthalten. Bei diesen Fluidströmen kann es sich beispielsweise um Gasströme (wie Erdgas, Synthesegas aus Schweröl oder schweren Rückständen, Raffineriegas oder bei der partiellen Oxidation von organischen Materialien, wie beispielsweise Kohle oder Erdöl, entstehende Reaktionsgase) oder um flüssige oder verflüssigte Kohlenwasserstoffströme (wie LPG (Liquified Petroleum Gas) oder NGL (Natural Gas Liquids)) handeln.

[0004] Bevor diese Fluide transportiert oder weiterverarbeitet werden können, muss der Sauergasgehalt des Fluids deutlich reduziert werden. CO_2 muss beispielsweise aus Erdgas entfernt werden, da eine hohe Konzentrationen von CO_2 den Brennwert des Gases reduziert. Außerdem kann CO_2 in Verbindung mit in den Fluidströmen häufig mitgeführtem Wasser zu Korrosion an Leitungen und Ausrüstungen führen.

[0005] Die Entfernung von Schwefelverbindungen aus diesen Fluidströmen ist aus unterschiedlichen Gründen von besonderer Bedeutung. Beispielsweise muss der Gehalt an Schwefelverbindungen von Erdgas durch geeignete Aufbereitungmaßnahmen unmittelbar an der Erdgasquelle reduziert werden, denn auch die Schwefelverbindungen bilden in dem vom Erdgas häufig mitgeführten Wasser Säuren, die korrosiv wirken. Für den Transport des Erdgases in einer Pipeline müssen daher vorgegebene Grenzwerte der schwefelhaltigen Verunreinigungen eingehalten werden. Darüber hinaus sind zahlreiche Schwefelverbindungen bereits in niedrigen Konzentrationen überreichend und, allen voran Schwefelwasserstoff (H_2S), toxisch.

[0006] Es wurden daher bereits zahlreiche Verfahren zum Entfernen von Sauergasbestandteilen aus Fluidströmen wie Kohlenwasserstoffgasen, LPG oder NGL entwickelt. Bei den am weitesten verbreiteten Verfahren wird das Sanergase enthaltende Fluidgemisch mit einem organischen Lösungsmittel oder einer wässrigen Lösung eines organischen Lösungsmittels in einer sogenannten Gaswäsche oder einer Flüssig/Flüssig-Extraktion in Kontakt gebracht.

[0007] Zu derartigen Gaswaschverfahren und entsprechenden in diesen Verfahren eingesetzten Waschlösungen existiert auch eine umfangreiche Patentliteratur. Grundsätzlich kann man dabei zwei unterschiedlichen Typen von Absorptions- bzw. Lösungsmitteln für die Gaswäsche unterscheiden:

40 [0008] Zum einen werden sog. physikalische Lösungsmittel eingesetzt, in denen nach erfolgter Absorption die gelösten Sauergase in molekularer Form vorliegen. Typische physikalische Lösungsmittel sind Cyclotetramethylensulfon (Sulfolan) und dessen Derivate, aliphatische Säureamide, NMP (N-Methylpyrrolidon) N-alkylierte Pyrrolidone und entsprechende Piperidone, Methanol und Gemische aus Dialkylethern von Polyethylenglykolen (Selexol®, Union Carbide, Danbury, Conn., USA).

45 [0009] Zum anderen werden chemische Lösungsmittel eingesetzt, deren Wirkungsweise auf chemischen Reaktionen beruht, bei denen nach erfolgter Absorption die gelösten Sauergase in Form chemischer Verbindungen vorliegen. Beispielsweise werden bei den im industriellen Maßstab am häufigsten als chemische Lösungsmittel eingesetzten wässrigen Lösungen aus anorganischen Basen (z. B. Potasseschmelzung im Benfield-Prozess) oder organischen Basen (z. B. Alkanolamine) beim Lösen von Sauergasen Ionen gebildet. Das Lösungsmittel kann durch Entspannen auf einen niedrigeren Druck oder Strichen regeneriert werden, wobei die ionischen Spezies zu Sauergase zurück reagieren und/oder mittels Dampf abgestrippt werden. Nach dem Regenerationsprozess kann das Lösungsmittel wieder verwendet werden. Bevorzugt, beim Entfernen von Sauergasverunreinigungen aus Kohlenwasserstoffgasströmen verwendete Alkanolamine umfassen Monoethanolamin (MEA), Diethanolamin (DEA), Triethanolamin (TEA), Diethylethanolamin (DEEA), Diisopropylamin (DIPA), Aminoethoxyethanol (AEE) und Methylidethanolamin (MDEA).

50 [0010] Primäre und sekundäre Alkanolamine sind insbesondere für Gaswäschen geeignet, bei denen das gereinigte Gas einen sehr niedrigen CO_2 -Gehalt aufweisen muss (z. B. 10 ppm, CO_2). Der Stickstoff der primären und sekundären Alkanolamine reagiert direkt mit Kohlendioxid unter Bildung von ksillichem Carbamat. In der wässrigen Aminlösung steht das Carbamat mit Bicarbonat in einem charakteristischen Gleichgewicht. Zum Regenerieren der Aminlösung wird im industriellen Einsatz häufig ein zweistufiger Regenerationsprozess eingesetzt, wobei man das beladene Lösungsmittel zuerst in einer oder mehreren Flash-Kolonnen entspannt, so dass ein Teil des absorbierten CO_2 aus der Lösung verdampft. Restliches Kohlendioxid und gegebenenfalls weitere absorbierte Sauergase werden anschließend durch Strichen mit Dampf entfernt. Lösungsmittel die primäre und sekundäre Alkanolamine enthalten, erfordern jedoch zum Zersetzen des Carbamat eine größere Mengen an Dampf als tertiäre Amine und entsprechend viel Wärmeenergie; deshalb werden häufig tertiäre Amine eingesetzt.

55 [0011] Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A 0 322 924 ist bekannt, eine wässrige Aminlösung, die tertiäre Alkanolamine, insbesondere MDEA, enthält, zum Entsäubern von Gasströmen zu verwenden. Im Gegensatz zu primären und sekundären Alkanolaminen reagieren tertiäre Alkanolamine nicht direkt mit Kohlendioxid, da das Amin voll substituiert ist. Vielmehr wird Kohlendioxid mit dem tertiären Alkanolamin und mit Wasser zu Bicarbonat in einer Reaktion

mit geringer Reaktionsrate umgesetzt. Da keine direkte Bindung zwischen tertiären Alkanolaminen und Kohlendioxid entsteht, kann die Aminlösung sehr wirtschaftlich regeneriert werden. In vielen Fällen reicht dabei eine Flash-Regenerierung mit einer oder mehreren Entspannungsschritten aus. Eine optionale zusätzliche thermische Regenerierung erfordert wesentlich weniger Energie als im Falle von Lösungen aus primären oder sekundären Alkanolaminen. Tertiäre Amine eignen sich insbesondere für eine selektive Entfernung von H_2S aus Gasgemischen, die H_2S und CO_2 enthalten.

[0011] Nachteilig an der Verwendung von tertiären Alkanolaminlösungen ist allerdings, dass wegen der geringen Reaktionsrate des Kohlendioxids der Waschprozess mit einer sehr hohen Verweilzeit durchgeführt werden muss. Die benötigten Absorptions- und Desorptionskolonnen sind daher, verglichen mit Systemen, bei denen entweder primäre oder sekundäre Alkanolamine eingesetzt werden, sehr hoch.

[0012] Daher wurde versucht, die Absorptionsrate von Kohlendioxid in wässrigen Lösungen von tertiären Alkanolaminen durch Zugabe weiterer Verbindungen, die als Aktivatoren oder Promotoren bezeichnet werden, zu erhöhen.

[0013] In der deutschen Patentanmeldung DE-A-15 42 415 wurde vorgeschlagen, die Wirksamkeit sowohl von physikalischen Lösungsmitteln wie auch von chemischen Lösungsmitteln durch Zugabe von Monoalkylalkanolaminen oder von Morpholin und dessen Derivaten zu erhöhen. In EP-A-0 180 203 wird Monoethanolamin als Aktivator erwähnt. In der deutschen Patentanmeldung DE-A-19 04 428 wird die Zugabe von Monomethylethanolamin (MMEA) als Beschleuniger zur Verbesserung der Absorptionseigenschaften einer MDEA-Lösung beschrieben.

[0014] In dem US-Patent US 4,336,233 wird eine der derzeit wirksamsten Waschlöslichkeiten zum Entfernen von CO_2 und H_2S aus einem Gasstrom beschrieben. Es handelt sich dabei um eine wässrige Lösung von Methylidethanolamin (MDEA) und Piperazin als Absorptionsbeschleuniger oder Aktivator (sMDEA®, BASF AG, Ludwigshafen). Die dort beschriebene Waschlöslichkeit enthält 1,5 bis 4,5 mol/l Methylidethanolamin (MDEA) und 0,05 bis 0,8 mol/l, bevorzugt bis zu 0,4 mol/l Piperazin. Das Entfernen von CO_2 und H_2S unter Verwendung von MDEA wird ferner in den folgenden Patenten der Anmelderin detaillierter beschrieben: US 4,551,158; US 44,553,984; US 4,537,753; US 4,999,031; CA 1 291 321 und CA 1 295 810.

[0015] Aus der internationalen Patentanmeldung WO 89/11327 ist eine Absorptions- bzw. Waschlöslichkeit bekannt, die aus einer wässrigen Aminlösung besteht, die tertiäre Amine, sowie geringe Mengen Polyamine, beispielsweise aliphatische Diamine, als Aktivator enthält.

[0016] Aus der EP-A-572 446 sind Absorptionslöslichkeiten für die Sauergaswäsche beschrieben, die u. a. auch DMAP enthalten können.

[0017] In der EP-A-879 631 ist ein Verfahren zur Kohlensäidentfernung aus Gasströmen beschrieben. Als Waschlösung werden wässrige Mischungen vorgeschlagen, die als Aminkomponente eine Kombination von sekundären Aminen und tertiären Amiden enthalten. In Form einer listearmigen Beschreibung wird als sekundäres Amid u. a. auch Piperazin und als Alkanolamin u. a. auch von 3-Dimethylamino-1-propanol (DMAP) genannt.

[0018] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zum Entzäubern eines Fluidstroms, der Sauergase als Verunreinigungen enthält, durch Gaswäsche anzuregen, wobei Sauergase wie CO_2 , H_2S , COS , CS_2 oder Mercaptane wirksam aus dem Fluidstrom entfernt werden können und die Beladbarkeit der Waschlöslichkeit mit Sauergasen bei höheren Gesamtdrücken (> 2 bar bevorzugt > 5 bar) gegenüber den bekannten Verfahren verbessert wird.

[0019] Gefördert wird diese Aufgabe durch das Verfahren gemäß vorliegendem Anspruch 1.

[0020] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum Entzäubern eines Fluidstroms, der Sauergase, wie CO_2 , H_2S , COS , CS_2 oder Mercaptane als Verunreinigungen enthält, wobei man in wenigstens einem Absorptionschritt den Fluidstrom mit einer Waschlöslichkeit in innigen Kontakt bringt, die Wasser, 3-Dimethylamino-1-propanol (DMAP) und Piperazin enthält. Dabei werden die Sauergase aus dem Fluidstrom entfernt und von der Waschlöslichkeit absorbiert. Der von Sauergasen weitgehend gereinigte Fluidstrom und die mit Sauergasen beladene Waschlöslichkeit werden anschließend voneinander getrennt. Überraschend wurde gefunden, dass die Verwendung von 3-Dimethylamino-1-propanol die Beladbarkeit der Waschlöslichkeit gegenüber bekannten Waschlöslichkeiten deutlich erhöht.

[0021] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher in allgemeinstter Form die Verwendung von wässrigen Waschlösungen, die 3-Dimethylamino-1-propanol und Piperazin enthalten, zum Entfernen von Sauergasen bei Gesamtdrücken ab 2 bar aus einem saugergasgefüllten Fluidstrom.

[0022] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch eine Absorptions- bzw. Waschlöslichkeit, die insbesondere für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignet ist, die Wasser, 3-Dimethylamino-1-propanol und Piperazin enthält.

[0023] Die Summe der Konzentration aller in der Waschlösung enthaltenen tertiären aliphatischen Alkanolamine liegt vorteilhaft im Bereich von 10 bis 60 Gew.-%. Vorzugsweise beträgt die Alkanolaminkonzentration 20 bis 60 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 60 Gew.-%. Die Konzentration aller in der Waschlösung enthaltenen Aktivatoren B beträgt vorteilhaft 0,1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 40 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%.

[0024] Der Anteil von DMAP an den Alkanolaminen A beträgt bevorzugt 30 bis 100 Gew.-% und besonders bevorzugt 50 bis 100 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt wird als Alkanolamin A ausschließlich DMAP eingesetzt.

[0025] Der Anteil von Piperazin an den Aktivatoren B beträgt bevorzugt 20 bis 100 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 bis 100 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt wird als Aktivator B ausschließlich Piperazin eingesetzt.

[0026] Diese Angaben beziehen sich auf die eingesetzte Waschlöslichkeit. Hergestellt wird die erfindungsgemäße Waschlöslichkeit üblicherweise als Konzentrat, das vom Nutzer durch Zugabe von Wasser auf die Endkonzentration verdünnt wird.

[0027] Bei den Alkanolaminen A, die neben DMAP in der Waschlösung enthalten sein können, kann es sich um übliche in der Gas- bzw. LPG-Wäsche bewährte Alkanolamine handeln, wie sie beispielsweise in WO 89/11327 beschrieben sind. Besonders bevorzugt wird allerdings Triethanolamin (TEA) und Methylidethanolamin (MDEA) verwendet. Die Verwendung von MDEA ist insbesondere für Aminlösungen von Kohlenwasserstoffgasen, wie Erdgas, bevorzugt, während die Verwendung von TEA bei der LPG-Wäsche vorteilhaft sein kann. So wird beispielsweise in US 5,877,386 beschrieben, dass TEA-haltige Aminlösungen eine geringere Löslichkeit in LPG besitzen, was die Aminverluste im Waschprozess verringert.

[0028] Bei den Aktivatoren B, die neben DMAP in der Waschlösung enthalten sein können, kann es sich z. B. um 3-Methylamino-1-propylamin oder Homopiperazin handeln.

[0029] Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Waschlösigkeit außerdem geringe Mengen eines physikalischen Absorptions- bzw. Lösungsmittel für saure Gase, wie z. B. Sulfolan, aliphatische Säureamide, N-Methylpyrrolidon oder Methanol enthalten. Im allgemeinen betragen diese Mengen nicht mehr als 20%, bezogen auf die Waschlösung.

[0030] Die erfindungsgemäße Waschlösung erlaubt außerdem eine weitgehende Entfernung von H_2S aus dem Gasstrom. Auch CO₂ und Mercaptane können zumindest teilweise entfernt werden.

[0031] Das erfindungsgemäße Verfahren kann mit den üblichen, in der Gaswäsche oder der LPG-Wäsche eingesetzten Waschvorrichtungen durchgeführt werden. Geeignete Waschvorrichtungen, die in einer Absorptionszone einen innigen Kontakt zwischen dem Fluidstrom und der Waschlösigkeit gewährleisten, sind beispielsweise Füllkörper-, Packungs- und Bodenkolonnen, Radialstromwäscher, Strahlwäscher, Venturiwäscher und Rotations-Sprühwäscher; bevorzugt Pakkungs-, Füllkörper- und Bodenkolonnen.

[0032] In der Absorptionskolonne besitzt die Waschlösigkeit typischerweise eine Temperatur von 40 bis 70°C am Kolonnenkopf und von 50 bis 100°C am Kolonnensumpf. Der Gesamtdruck in der Kolonne liegt im allgemeinen zwischen 1 und 120 bar. Mit Vorteil wird das erfindungsgemäße Verfahren im Absorptionsschritt bei 2 bar oder einem höheren Druck ausgeführt, bevorzugt bei 5 bar oder einem höheren Druck, besonders bevorzugt bei 10 bis 100 bar.

[0033] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einem Schritt oder in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchgeführt werden. Im letzteren Fall wird der die sauren Gasbestandteile enthaltende Fluidstrom in jedem Teilschritt mit jeweils einem Teilstrom der Waschlösigkeit in innigen Kontakt gebracht. Beispielsweise kann an unterschiedlichen Stellen der Absorptionszone ein Teilstrom des Absorptionsmittels zugeführt werden, wobei – etwa bei Verwendung einer Absorptionskolonne – die Temperatur der zugeführten Waschlösigkeit in aufeinanderfolgenden Teilschritten in der Regel vom Sumpf zum Kopf der Kolonne abnimmt.

[0034] Die mit sauren Gasbestandteilen beladene Waschlösigkeit und das gereinigte Gas werden voneinander getrennt und aus der Absorptionszone abgeführt. Die Waschlösigkeit kann dann regeneriert und anschließend mit verringelter Beladung in die Absorptionszone zurückgeführt werden. Typischerweise wird bei der Regeneration eine Druckentspannung der beladenen Waschlösigkeit von einem in der Absorptionszone herrschenden höheren Druck auf einen niedrigeren Druck durchgeführt. Die Druckentspannung kann beispielsweise mittels eines Drosselverlusts geschehen. Ergänzend oder alternativ kann die Waschlösigkeit über eine Entspannungsturbine geleitet werden, mit der ein Generator angetrieben und elektrische Energie gewonnen werden kann. Die so der Waschlösigkeit bei der Entspannung entzogene Energie lässt sich beispielsweise auch zum Antrieb von Flüssigkeitspumpen im Kreislauf der Waschlösigkeit verwenden.

[0035] Die Freisetzung der sauren Gasbestandteile kann beim Regenerieren der Waschlösigkeit beispielsweise in einer Entspannungskolonne, beispielsweise einem senkrecht oder waagrecht eingebauten Plastikbehälter oder einer Gegenstromkolonne mit Einbauten erfolgen. Es können mehrere Entspannungskolonnen hintereinander geschaltet werden, in denen bei unterschiedlichen Drücken regeneriert wird. Beispielsweise kann die Waschlösigkeit zunächst in einer Vorentspannungskolonne bei hohem Druck, der beispielsweise ca. 1,5 bar über dem Partialdruck der sauren Gasbestandteile in der Absorptionszone liegt, und anschließend in einer Hauptentspannungskolonne bei niedrigem Druck, beispielsweise bei 1 bis 2 bar absolut, regeneriert werden. Bei einem mehrstufigen Entspannungsprozess werden in der ersten Entspannungskolonne vorzugsweise Inertgase, wie absorbierte Komponenten des zu reinigenden Gases, und in den nachfolgenden Entspannungskolonnen die sauren Gasbestandteile freigesetzt.

[0036] Mit Hilfe einer vorzugsweise ebenfalls vorgesehenen Strippung mit einem inneren Fluid können bei der Regeneration weitere Sauerstoff aus der Waschlösigkeit entfernt werden. Dazu werden die Waschlösigkeit und ein Strippingsmittel, vorzugsweise ein heißes inertes Gas, wobei Stickstoff oder Wasserdampf bevorzugt sind, im Gegenstrom durch eine mit Füllkörpern, Packungen oder Böden versehene Desorptionskolonne geleitet. Bevorzugt beträgt der Druck bei der Strippung 1 bis 3 bar absolut und die Temperatur 90 bis 130°C.

[0037] Eine Regeneration der Waschlösigkeit in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten, wobei die Beladung der Waschlösigkeit mit Sauerstoffbestandteilen mit jedem Teilschritt abnimmt, wird beispielsweise in US 4,336,233 beschrieben. Danach wird eine Grobwäsche mit reinem Entspannungskreislauf ohne Strippung durchgeführt, wobei die beladene Waschlösigkeit über eine Entspannungsturbine entspannt und schrittweise in einer Vorentspannungskolonne und einer Hauptentspannungskolonne regeneriert wird. Diese Variante kommt vor allem dann zum Einsatz, wenn die auszuwaschenden sauren Gase hohe Partikeldichte aufweisen und wenn an die Reinheit des Reingases nur geringe Anforderungen gestellt werden.

[0038] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sind die in aufeinanderfolgenden Teilschritten des Wasch- bzw. Absorptionsvorgangs eingesetzten Teilströme der Waschlösigkeit durch aufeinanderfolgende Teilschritte des Regenerationsvorgangs erhältlich und weisen eine abnehmende Beladung mit sauren Gasbestandteilen auf. Dabei ist insbesondere ein Verfahren bevorzugt bei dem das die sauren Bestandteile enthaltende Feedgas oder LPG nacheinander mit einem ersten Teilstrom der Waschlösigkeit, der nach teilweiser Regenerierung in einer Entspannungskolonne und vor der Strippung, und einem zweiten Teilstrom der Waschlösigkeit, der nach der Strippung erhalten wird, in innigen Kontakt gebracht wird.

[0039] Beispielsweise kann, wie in US 4,336,233 beschrieben, der Absorptionsschritt in zwei Teilschritten, einer Grob- und einer Feinwäsche, und der Regenerierungsabschnitt schrittweise durch Druckentspannung in einer Entspannungsturbine, einer Vorentspannungskolonne und einer Hauptentspannungskolonne, sowie durch anschließende Strippung durchgeführt werden. In diesem Fall kann der Teilstrom der Waschlösigkeit für die Grobwäsche von der Hauptentspannungskolonne und der Teilstrom für die Feinwäsche von der Strippung stammen.

[0040] Das regenerierte Absorptionsmittel wird üblicherweise vor Einspeisung in die Absorptionszone über einen Wärmetauscher geleitet und auf die für den Waschvorgang erforderliche Temperatur gebracht. Beispielsweise kann der die Strippkolonne verlassenden regenerierten Waschlösigkeit Wärme entzogen und der noch Sauerstoffbestandteile enthaltenden Waschlösigkeit vor deren Eintritt in die Strippkolonne zugeführt werden.

[0041] Das erfundungsgemäße Verfahren kann mit typischen zur Gaswäsche und anschließender Regeneration der Waschlösigkeit verwendeten Anlagenkonfigurationen durchgeführt werden, wie sie beispielsweise in US 4,336,233 für einen einstufigen bzw. zweistufigen Waschprozess und besonders ausführlich in EP-A 0 322 924 für einen einstufigen Waschprozess mit Entspannungs- und Strippingsschritt beschrieben sind. Auf beide Dokumente wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen.

[0042] Das erfundungsgemäße Verfahren wird im folgenden unter Bezugnahme auf die beigelegte Zeichnung näher erläutert.

[0043] In der Zeichnung zeigt

[0044] Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Anlage zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens in einem einstufigen Waschprozess, dem sich eine Regeneration der Waschlösigkeit mit Entspannungs- und Strippkolonnen anschließt;

[0045] Fig. 2 ein Diagramm zur relativen CO_2 -Beladung einer erfundungsgemäßen Waschlösigkeit im Gleichgewicht mit einem Gas mit 10 Vol.-% CO_2 in Abhängigkeit vom Gesamtdruck;

[0046] Fig. 3 ein Diagramm zur relativen H_2S -Beladung einer erfundungsgemäßen Waschlösigkeit im Gleichgewicht mit einem Gas mit 5 Vol.-% H_2S in Abhängigkeit vom Gesamtdruck;

[0047] Bezugnehmend auf Fig. 1 erkennt man eine bevorzugte Anordnung zur Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens, wie sie beispielsweise zum Entfernen von Sauergasen aus einem CO_2 und weitere Sauergase enthaltenden Erdgasstrom verwendet wird.

[0048] Das Fluidgemisch, welches beispielsweise Erdgas als Wertprodukt enthalten kann, und darüber hinaus Sauergase wie H_2S , CH_4 und CO_2 umfasst, wird über eine Zuleitung 10 in eine Absorptionskolonne 11 geleitet. Vor dem Eintreten in die Absorptionskolonne können (nicht dargestellte) Trenneinrichtungen vorgesehen sein, welche beispielsweise Flüssigkeitsinseln aus dem Rohgas entfernen. Die Absorptionskolonne 11 besitzt eine Absorptionszone 12, in welcher ein inniger Kontakt des sauren Rohgases mit einer an Sauergasen armen Waschlösigkeit gewährleistet wird, die über eine Zuleitung 13 in den Kopfbereich der Absorptionskolonne 11 gelangt und im Gegenstrom zu dem zu behandelnden Gas geführt wird. Der Absorptionsbereich 12 kann beispielsweise durch Böden, etwa Sieb- oder Glockenböden, oder durch Packungen realisiert werden. Typischerweise werden 20 bis 34 Böden verwendet. Im Kopfbereich der Absorptionskolonne 11 können Rückwaschböden 14 angeordnet sein, um den Verlust an leicht, flüchtigen Bestandteilen der Waschlösigkeit zu verringern. Die beispielsweise als Glockenböden ausgebildeten Rückwaschböden 14 werden über eine Kondensateleitung 15 mit Wasser gespeist, durch welches das behandelte Gas geleitet wird.

[0049] Der von Sauergasbestandteilen weitgehend befreite Erdgasstrom verlässt die Absorptionskolonne 11 über einen Kopfleitung 16. In der Leitung 16 kann – insbesondere wenn in der Kolonne 11 keine Rückwaschböden vorgesehen sind, ein (nicht dargestellter) Abscheider angeordnet sein, welcher mitgerissene Waschlösigkeit aus dem Gasstrom entfernt. [0050] Anstelle der hier beschriebenen einstufigen Absorptionseinrichtung kann auch eine zweistufige Variante verwendet werden, wie sie beispielsweise in Fig. 2 des US-Patentes 4,336,233 dargestellt ist.

[0051] Die sauergashaltige Waschlösigkeit verlässt die Absorptionskolonne 11 über eine Leitung 17 und gelangt über eine optional vorhandene Entspannungsturbine 18 und eine Leitung 19 in den Kopfbereich einer ersten Entspannungskolonne 20. In der Entspannungskolonne 20 wird der Druck der Waschlösigkeit plötzlich erniedrigt, so dass die leichteren Komponenten des zu reinigenden Gases aus der Waschlösigkeit abdampfen können. Diese Komponenten können verbrannt oder in Absorptionskolonne 11 zurückgeführt werden. Die Waschlösigkeit verlässt die erste Entspannungskolonne 20 über eine Leitung 21 am Boden der Kolonne, während die abgedampften Komponenten des zu reinigenden Gases über eine Leitung 22 am Kopf der Entspannungskolonne 20 abgezogen werden.

[0052] Im dargestellten Beispiel gelangt die Waschlösigkeit anschließend in eine zweite Entspannungskolonne 23, die beispielsweise als Niederdruckkolonne (d. h. als sogenannter Low-Pressure-Flash) ausgebildet sein kann. Schwerer flüchtige Sauergase dampfen, nach Durchtritt durch gegebenenfalls vorgesehene Rückwaschböden 24, über die Leitung 25 ab. Am Kopf der zweiten Entspannungskolonne 23 kann ein Wärmetauscher mit Kopfverteiler oder Kondensator 26 vorgesehen sein, der mitgerissene Tropfen der Waschlösigkeit in die Entspannungskolonne zurückführt. Der Kondensator 26 kann gegebenenfalls durch eine Hydrierleitung 27 überbrückt werden. Die Waschlösigkeit verlässt die zweite Entspannungskolonne 23 über eine Leitung 28 und wird über eine Pumpe 29 durch einen Wärmetauscher 30 gepumpt, wo sie Wärme von der zur Absorptionskolonne 11 zurückgeföhrt, regenerierten Waschlösigkeit aufnimmt. Anschließend gelangt die Waschlösigkeit in den Kopfbereich einer Strippkolonne 32, in welchem die Waschlösigkeit im Gegenstrom zu einem Gasstrom, beispielsweise Wasserdampf, geführt wird. In der Strippkolonne 32 werden restliche Sauergasbestandteile aus der Waschlösigkeit entfernt. Die Waschlösigkeit verlässt den Sumpfbereich der Strippkolonne 32 über eine Leitung 33, während die abgestrippten Sauergasbestandteile über eine Leitung 34 in den Sumpfbereich der zweiten Entspannungskolonne 23 zurückgeführt werden. Die durch die Leitung 33 abströmende Waschlösigkeit gelangt zu einem Verteiler 35, an welchem ein Teil der Waschlösigkeit über eine Leitung 36 zu einem Aufkocher 38 transportiert wird, der die Flüssigkeit erhitzt und als Dampf über eine Leitung 39 in das Stripprohr zurückführt. Ein anderer Teil der Waschlösigkeit gelangt vom Verteiler 35 über die Leitung 37 zu einer Pumpe 40, die, wie schematisch durch den Übertragungsweg 41 angedeutet ist, mit der Entspannungsturbine 18 verbunden ist. Die Entspannungsturbine liefert einen Teil der zum Antrieb der Pumpe 40 nötigen Energie. Über eine Leitung 42 gelangt die regenerierte, an Sauergasen arme Waschlösigkeit in den Wärmetauscher 30, wo sie Wärme auf die durch die Leitung 28 in die Strippkolonne 32 geleitete Waschlösigkeit überträgt. Die regenerierte Waschlösigkeit wird dann über die Leitungen 43 und 13 in die Absorptionskolonne 11 zurückgeführt, wo sie erneut Sauergase aufnehmen kann. Vor Eintreten in die Absorptionskolonne kann ein weiterer Wärmetauscher 44 vorgesehen sein, welcher die Waschlösigkeit auf die erforderliche Zulaufstemperatur abkühlt. Ebenso können Filter und andere (nicht dargestellte) Reinigungseinrichtungen vorgesehen sein, um die Waschlösigkeit vor ihrem Eintreten in die Absorptionskolonne 11 zu reinigen.

[0053] Im Bereich der Leitungen 43, 13 können auch (nicht dargestellte) Zuleitungen für frische Waschlösigkeit vorgesehen sein, falls die erforderliche Zulaufmenge nicht allein durch regenerierte Waschlösigkeit aufrechterhalten werden kann.

DE 102 10 729 A 1

[0054] Die Menge an zulaufender Waschflüssigkeit kann durch die Leistung der Pumpen und durch (nicht dargestellte) Ventil- und Drosseleinrichtungen reguliert werden.

[0055] Im folgenden werden Vorteile der Erfindung anhand von Vergleichsbeispielen däher erläutert.

Beispiele

1. CO₂-Gleichgewichtsbeladung

[0056] Es wurden Berechnungen mit einem Phasengleichgewichtsmodell (Pitzer-Modell; Kenneth S. Pitzer, Activity Coefficients in Electrolyte Solutions 2nd ed., CRC-Press, 1991, Chapt. 3, Ion Interaction Approach: Theory and Data Correlation; die Parameter des Modells wurden an Phasengleichgewichtsmessungen angepasst) durchgeführt. Es wurde ein wässriges Absorptionsmittel zugrunde gelegt, das 5 Gew.-% Piperazin, 35 Gew.-% DMAP und 60 Gew.-% Wasser enthält. In Fig. 2 ist die relative CO₂-Beladung (in der Figur als "rel. CO₂ solubility" bezeichnet) dieses Absorptionsmittels in Abhängigkeit vom Gesamtdruck im Gleichgewicht mit einem Gas, welches 10 Vol.-% CO₂ enthält, dargestellt. Bezogen ist die CO₂-Beladung der erfindungsgemäßen Waschflüssigkeit auf die CO₂-Gleichgewichtsbeladung bei einem Gesamtdruck von 1 bar einer Vergleichswaschflüssigkeit, die 40 Gew.-% DMAP% und 60 Gew.-% Wasser enthält. Die erfindungsgemäße Waschflüssigkeit weist für Gesamtdrücke über 2 bar eine höhere Beladbarkeit mit CO₂ auf, die bei dem höchsten angegebenen Gesamtdruck auf den 1,7fachen Wert des Vergleichs übersteigt.

2. H₂S-Gleichgewichtsbeladung

[0057] Die H₂S-Gleichgewichtsbeladung wurde analog derjenigen von CO₂ gemäß Beispiel 1 bestimmt.

[0058] Es wurde wiederum ein wässriges Absorptionsmittel zugrunde gelegt, das 5 Gew.-% Piperazin, 35 Gew.-% DMAP und 60 Gew.-% Wasser enthält.

[0059] In Fig. 3 ist die relative H₂S-Beladung ("rel. H₂S solubility") der erfindungsgemäßen Waschflüssigkeit in Abhängigkeit vom Gesamtdruck im Gleichgewicht mit einem Gas, welches 5 Vol.-% H₂S enthält, dargestellt. Bezogen wurde die Beladung auf die H₂S-Gleichgewichtsbeladung einer Vergleichswaschflüssigkeit, die 40 Gew.-% DMAP und 60 Gew.-% Wasser enthält, bei einem Gesamtdruck von 1 bar. Die erfindungsgemäße Waschflüssigkeit weist für Drücke > 2 bar eine höhere Beladbarkeit mit H₂S auf, die bei dem höchsten angegebenen Gesamtdruck etwa den 1,8fachen Wert des Vergleichs erreicht.

3. Simultane CO₂/H₂S-Beladung

[0060] Die Beladungen wurden analog derjenigen von CO₂ gemäß Beispiel 1 bestimmt.

[0061] Tabelle 1 zeigt für zwei Gase mit unterschiedlichem Sauergasgehalt bei verschiedenen Gesamtdrücken die Gleichgewichtsbeladung einer erfindungsgemäßen Waschflüssigkeit mit 5 Gew.-% Piperazin, 35 Gew.-% DMAP und 60 Gew.-% Wasser bezogen auf die Gleichgewichtsbeladung einer Waschlösung mit 5 Gew.-% Piperazin, 35 Gew.-% MDEA und 60 Gew.-% Wasser. Wie man sieht ist sowohl die CO₂- als auch die H₂S-Beladung erhöht.

Tabelle 1

Gesamt-druck/bar	CO ₂ -Gehalt/vol.-%	H ₂ S-Gehalt/vol.-%	Rel. CO ₂ -Beladung/%	Rel. H ₂ S-Beladung/%
8	15	5	182	152
15	5	5	186	161

Patentansprüche

1. Verfahren zum Rinsieren eines Fluidstroms, der Sauer-gase als Verunreinigungen enthält, wobei man in wenigstens einem Absorptions-schritt den Fluidstrom mit einer Waschflüssigkeit in ionigen Kontakt bringt, bei der es sich um eine wässrige Lösung handelt

- tertiäre aliphatische Alkanolamine (Alkanolamin A), wobei es sich bei mindestens 30 Gew.-% der tertiären aliphatischen Alkanolamine um 3-Dimethylamino-1-propanol handelt und
- sekundäre aliphatische Amine (Aktivator B), wobei es sich bei mindestens 20 Gew.-% der sekundären aliphatischen Amine um Piperazin handelt,

und man den von Sauer-gasen weitgehend gereinigten Fluidstrom und die mit Sauer-gasen beladene Waschflüssigkeit voneinander trennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Konzentration an Alkanolamin A, bezogen auf die Waschlösung, 10 bis 60 Gew.-% beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Konzentration an Aktivator B, bezogen auf die Waschlösung, 0,1 bis 50 Gew.-% beträgt.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Absorptions-schritt bei einem Gesamtdruck von 2 bar oder einem höheren Druck vorgenommen wird.

5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die Waschflüssigkeit anschließend regeneriert und dann erneut der Absorptions- bzw. Extraktionszone zufüllt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass man die Waschflüssigkeit durch ein- oder mehrstu-

DE 102 10 729 A 1

figes Entspannen regeneriert.

7. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Waschflüssigkeit nach dem Entspannen durch Strippen mit einem inerten Fluid, insbesondere Stickstoff oder Wasser dampf, regeneriert.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den Absorptions schritt in mehreren aufeinanderfolgenden Teilschritten durchführt, wobei man den sauerstoffhaltigen Fluidstrom in jedem der Teilschritte mit jeweils einem Teilstrom der Waschflüssigkeit in Kontakt bringt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Teilstrome der Waschflüssigkeit nach jeweils aufeinanderfolgenden Teilschritten des Regenerationsprozesses der Waschflüssigkeit gewinnt, so dass die Teilstrome der Waschflüssigkeit eine abnehmende Beladung an Sauergasen aufweisen.

10. Waschflüssigkeit, bei der es sich um eine wässrige Lösung handelt

a) tertiäre aliphatische Alkanolamine (Alkanolamin A), wobei es sich bei mindestens 30 Gew.-% der tertiären aliphatischen Alkanolamine um 3-Dimethylaminoc-1-propanol handelt und

b) sekundäre aliphatische Amine (Aktivator B), wobei es sich bei mindestens 20 Gew.-% der sekundären aliphatischen Amine um Piperazin handelt.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Figure 1.

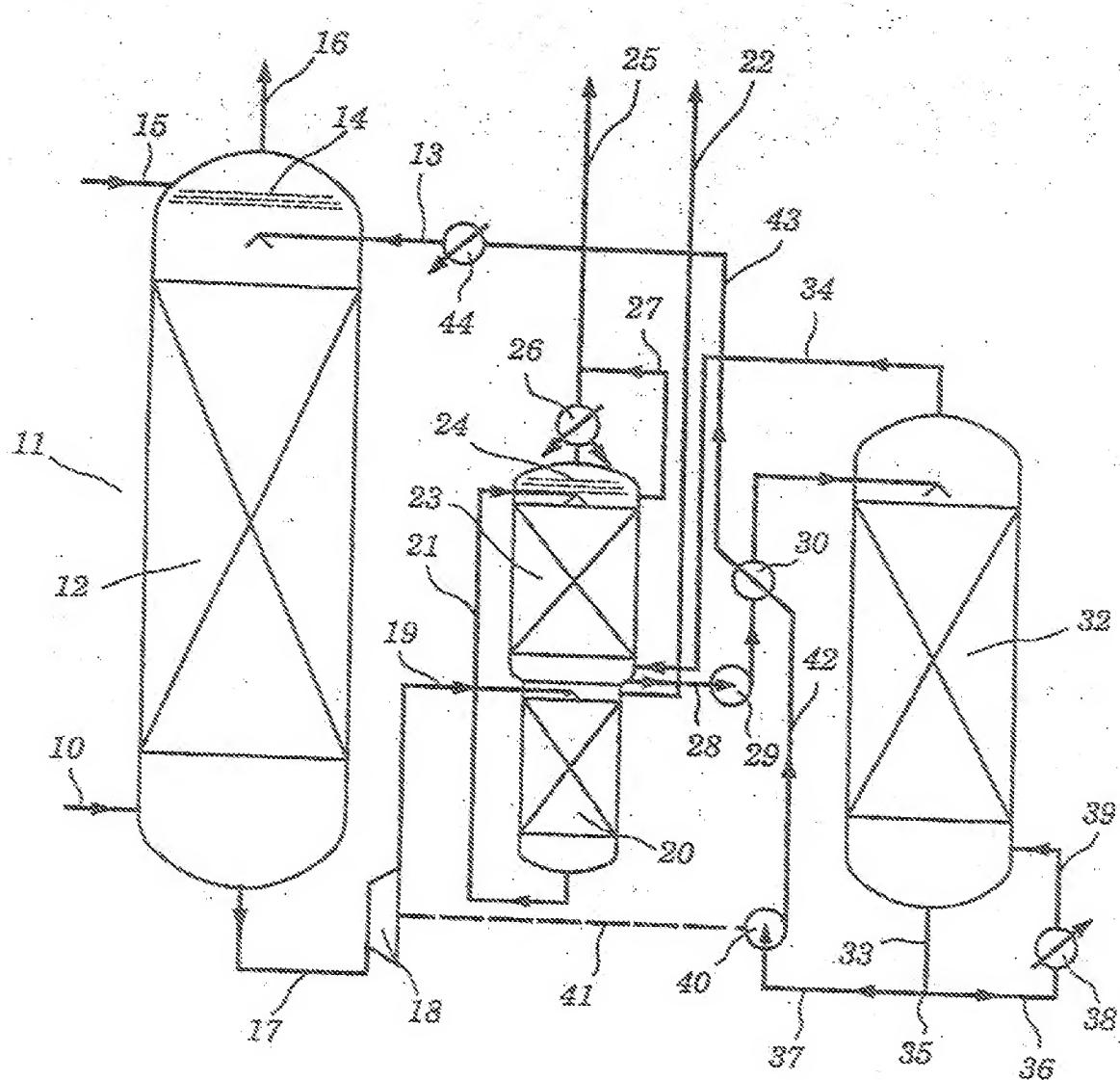


Figure 2

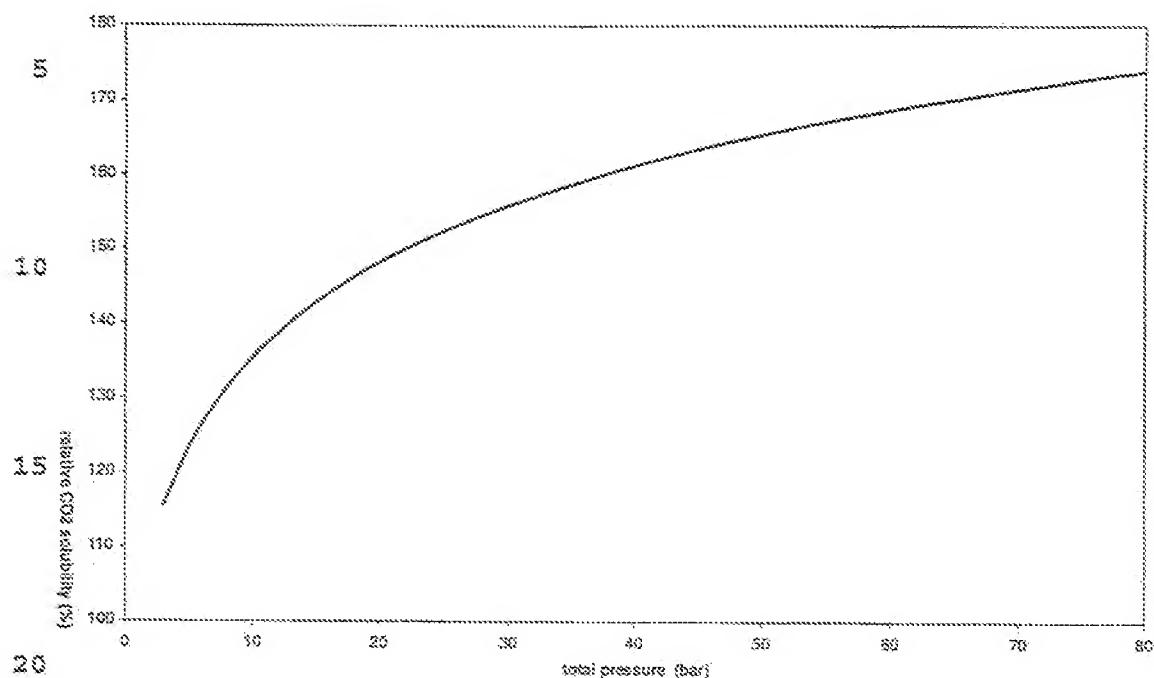


Fig. 3

